

Étude sur les propriétés interfaciales de tensioactifs et de leurs interactions avec l'ADN

La thèse se concentre sur les études sur les propriétés interfaciales de différentes solutions de tensioactifs et les interactions entre les systèmes de charge opposée de surfactant et de l'ADN.

Tout d'abord, nous avons étudié l'adsorption à l'équilibre et l'adsorption cinétique des molécules de tensioactif à l'interface air/eau, ainsi que la cinétique de désorption de molécules de tensio-actifs à partir de l'interface air/eau, principalement par l'utilisation d'un procédé de compression de la bulle. Les équations d'état pour les différents systèmes de tensioactifs peuvent être obtenus et les étapes de commande pour la cinétique de tensioactifs à l'interface air/eau d'adsorption et de désorption sont étudiés.

Deuxièmement, le processus de formation de micelles de tensioactifs cationiques, les interactions entre les tensioactifs cationiques et anioniques polyélectrolytiques et les influences qui affectent ces processus ont été étudiées de façon systématique.

Chapitres 1 et 2 comprennent une introduction générale aux tensioactifs, leur formation de micelles, les propriétés interfaciales et les interactions avec l'ADN. Dans le chapitre 3, nous allons décrire les matériaux et les méthodes utilisées dans le travail présenté dans cette thèse.

Le chapitre 4 traite de l'équation d'état et de cinétique d'adsorption des deux systèmes, y compris tensioactif non ionique $C_{12}E_6$ et CTAB ionique avec une forte concentration de sel.

Dans ce chapitre, nous avons mesuré la tension superficielle dynamique par l'utilisation de goutte pendante. La tension de surface en fonction du temps pour $C_{12}E_6$ est présenté à la Figure 1. Pour la concentration de 0.02 mM, de la tension superficielle diminue de 72 mN m⁻¹ à 45 mN m⁻¹ dans les 100 premières secondes, et continue de diminuer lentement jusqu'à atteindre l'équilibre ($\gamma_{eq}=42$ mN m⁻¹). La forme de la courbe est analogue à la concentration de 0.004 mM, mais la détente est plus lent, la chute de 72 mN m⁻¹ jusqu'à 54 mN m⁻¹ prend 340 s à l'équilibre de la tension superficielle $\gamma_{eq}=52$ mN m⁻¹.

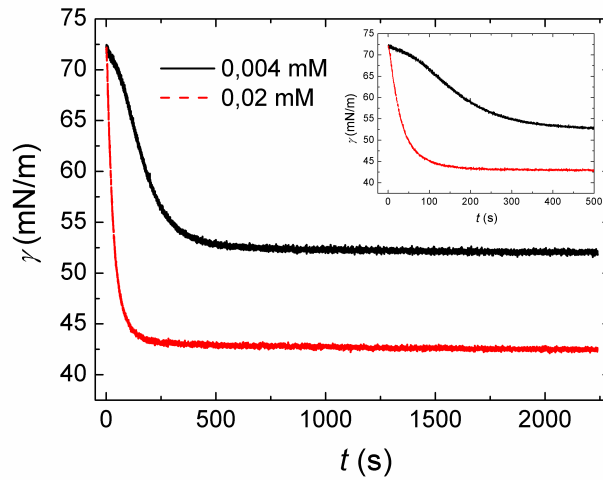


Figure 1. Tension de surface dynamique pour le système $C_{12}E_6$ avec deux concentrations (0.004 et 0.02 mM). L'encart montre les tensions dynamiques à temps courts.

Procédé de compression de la bulle a été utilisée pour mesurer la concentration de surface. D'abord une bulle avec une certaine taille a été formé à t_0 . Lorsque le dégagement à surface constante jusqu'à ce que t_1 , on contraint une diminution rapide de la surface de la bulle jusqu'à un certain temps est atteint, où la compression est cessé. Figure 2 représente à la fois la tension de surface et la surface de la bulle tracées en fonction du temps. La zone initiale de la surface de la bulle à l'instant t_1 , avant le début de la diminution de la zone est désignée par A_1 . En supposant que le nombre de molécules adsorbées ou désorbées pendant le changement de zone est négligeable. Cela signifie que $\Gamma_1 A_1 = \Gamma_2 A_2$ maintient au cours du processus de compression de la bulle. Choisir A_2 comme le point où $\gamma(t_2) = \gamma_{eq}$ signifie que Γ_2 seront la surface Γ_{eq} équilibre de concentration pour la concentration en vrac étudié. Pendant le processus de compression de la bulle, en supposant que la relation $\Gamma A = \Gamma_{eq} A_{eq}$ détient toujours, l'équation d'état, la relation de γ la tension de surface et la concentration de surface Γ , peut être mesurée à partir de la méthode de compression des bulles proposé. Ces expériences sont répétées pour une série de t_1 , ce qui nous permet de mesurer $\Gamma(t)$ pour le système étudié.

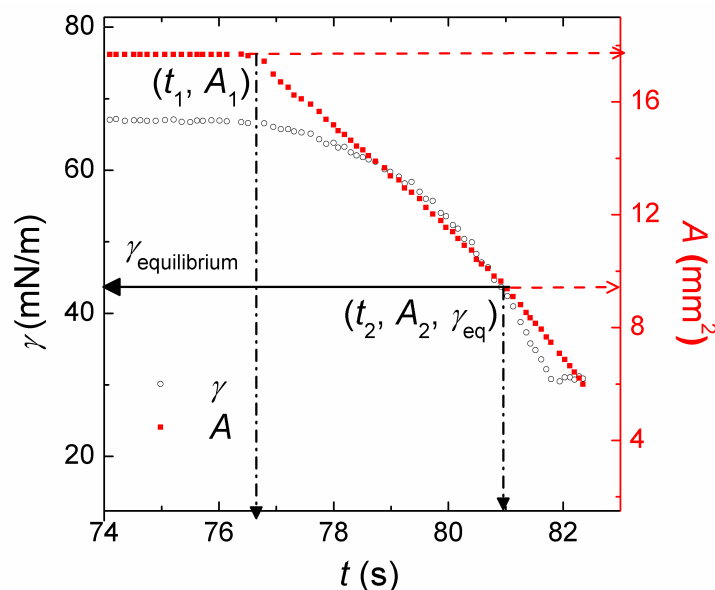


Figure 2. Les variations de la tension de surface (cercles vides) et la surface de la bulle (carrés pleins) avec le temps. La surface commence à diminuer en continu après $t_1=76.4$ s et à $t_2=81$ s la tension de surface mesurée est égale à $\gamma_{eq}=42$ mN m⁻¹ pour le système de 0.01 mM CTAB, en présence de 100 mM NaBr.

Nous avons ensuite vérifié la méthode de compression des bulles à partir de trois perspectives. Premières différentes vitesses ont été utilisés pour compresser la bulle, et nous avons constaté que la concentration de surface ne peut être déterminée en toute sécurité à une vitesse de compression suffisamment élevée (≥ 1 μ L/s). Dans les expériences qui suivent, la compression de la bulle a été effectué à la vitesse de 1 μ L/s. Ensuite nous avons vérifié la réversibilité du processus de compression en réalisant un cycle de compression suivie d'une expansion équivalente à la même vitesse. Les tension superficielle γ revient à la valeur avant le début du processus de compression et d'expansion validant donc le protocole expérimental. Troisièmement, nous avons comparé l'équation d'état dérivée de la méthode de compression des bulles avec celle de l'équation d'adsorption de Gibbs, et conclu que les $\gamma(I)$ courbes sont en bon accord, même si ces derniers sont plus dispersés.

Après avoir montré la validité de notre méthode expérimentale proposée, la concentration de surface en fonction du temps $\Gamma(t)$ a été obtenu directement pour les systèmes de fois C₁₂E₆ et CTAB (Figures 3 et 4). Comme indiqué dans les encarts, Γ/Γ_{eq} est linéaire avec la racine carrée du t1 au temps courts, ce qui suggère que l'adsorption est contrôlée par la diffusion. Remettre à l'échelle la concentration de surface par Equation 1, où D est la constante de diffusion et C_b est la concentration en agent tensio-actif en vrac, les deux ensembles de données se superposent ainsi, l'appui du fait que l'adsorption est contrôlée par la diffusion. De la pente de la courbe $\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$ vs K parfois courtes et l'équation 1, on obtient les coefficients de diffusion pour C₁₂E₆ et CTAB, étant $(3.8 \pm 0.5) \times 10^{-10}$ m² s⁻¹ et $(3.0 \pm 0.5) \times 10^{-10}$ m² s⁻¹, qui peut comparer avec les valeurs de la littérature.

$$\frac{\Gamma(t)}{\Gamma_{eq}} = 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{C_b}{\Gamma_{eq}} \sqrt{t} = 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} K$$

Equation 1

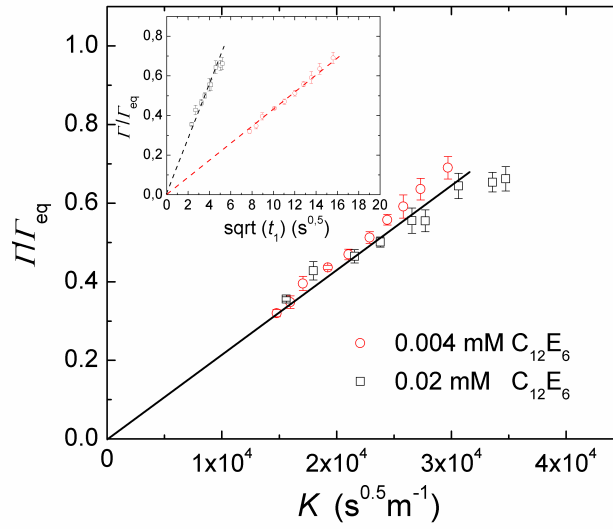


Figure 3. L'excès de rapport de surface Γ/Γ_{eq} en fonction de K pour deux concentrations de $C_{12}E_6$, 0.004 mM (cercles) et 0.02 mM (carrés), où $K = \frac{C_b}{\Gamma_{eq}} \sqrt{t_1}$. L'encart montre le Γ/Γ_{eq} en fonction de $\sqrt{t_1}$.

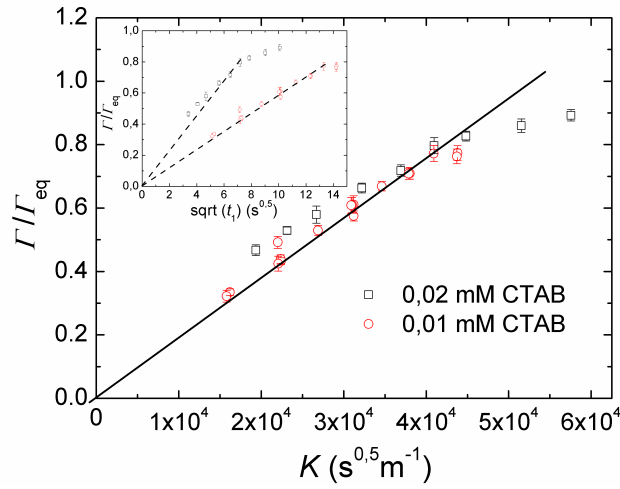


Figure 4. L'excès de rapport de surface Γ/Γ_{eq} en fonction de K pour deux concentrations de CTAB, 0.01 mM (cercles) et 0.02 mM (carrés), où $K = \frac{C_b}{\Gamma_{eq}} \sqrt{t_1}$. L'encart montre le Γ/Γ_{eq} en fonction de $\sqrt{t_1}$.

Procédé de désorption est le transfert de molécules à partir de la surface ou de l'interface de la phase majeure, et elle est considérée comme étroitement liée à l'adsorption. Dans le chapitre 5, nous avons présenté les résultats de notre étude sur le processus de désorption pour différents systèmes tensioactifs, basé sur la méthode de compression des bulles proposé et des simulations informatiques. Les effets de la longueur de la chaîne d'agent tensio-actif et contre-ions ont également été étudiés.

La bulle a été comprimée jusqu'à ce que sa tension de surface γ_0 atteigne une valeur inférieure à la tension de surface d'équilibre γ_{eq} correspondant à la concentration en vrac étudié. C'est-à-dire, lorsque la compression est arrêtée, la concentration de surface initial pour la tensioactifs Γ_0 dépasse la valeur d'équilibre Γ_{eq} . Avec le temps, les molécules de tensioactif en excès à l'interface seront transférées à la masse, conduisant à la diminution de la concentration de surface Γ ainsi que l'augmentation de la tension de surface γ .

La tension de surface en fonction du temps est enregistrée au cours des processus de relaxation pour les différents systèmes de tensioactifs étudiés ($C_{12}E_6$, CTAB, TTAB et AOT) et les résultats sont présentés dans Figure 5. Comme on le voit, pour chaque type de surfactant, différentes concentrations en vrac C ont été étudiées avec différents degrés de compression pour atteindre différentes valeurs de tension de surface initiaux γ_0 . Toutes les courbes montrent que γ augmente rapidement au début, puis augmente plus lentement avec le temps suivie d'un plateau final.

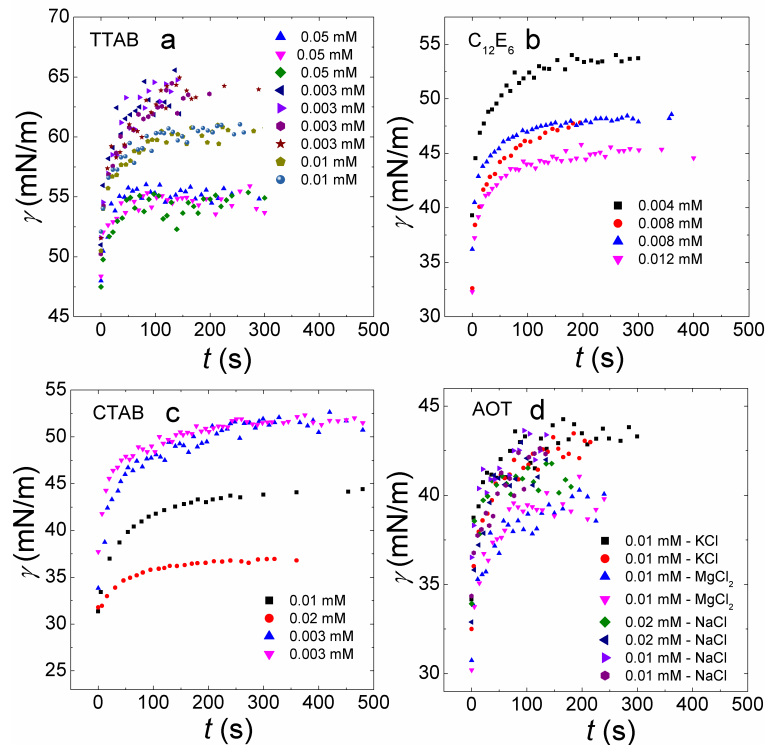


Figure 5. Le relâchement de la tension de surface $\gamma(t)$ après la compression pour les différents systèmes étudiés: a) TTAB/100 mM NaBr, b) $C_{12}E_6$, c) CTAB/100 mM NaBr, d) AOT/100 mM KCl, AOT/100mM NaCl, AOT/50 mM $MgCl_2$.

Des simulations informatiques ont été utilisés pour modéliser le processus de désorption limitée de diffusion et les calculs de $\Gamma(t)$ théorique ont été effectuées.

Les valeurs calculées sont inférieures aux concentrations de surface trouvé expérimentalement dans tous les cas, ce qui signifie que la désorption est inférieure à ce qui est attendu dans un cas limite de diffusion. Pour les deux systèmes, la différence entre les calculs et les expériences devient plus important à des concentrations plus élevées de tensio-

actifs à des concentrations plus élevées de surface. Ceci suggère que la relaxation peut pas être purement diffusion limitée, c'est-à-dire, il peut y avoir une barrière cinétique lorsque les molécules tensioactives quitter l'interface air-eau pour entrer dans le sous-sol. Cet effet de barrière est plus prononcée dans les cas où les concentrations de surface plus élevées.

Au cours de la désorption, $\Gamma(t)$ s'écarte des prédictions d'un processus à diffusion limitée, ce qui suggère la présence d'une barrière de désorption.

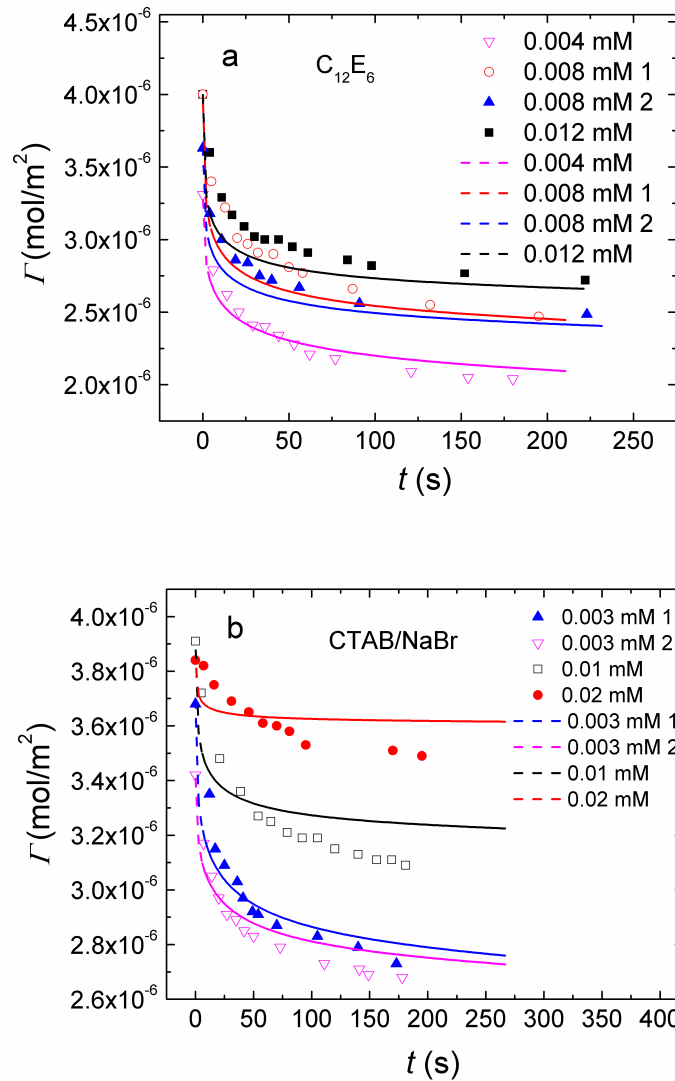


Figure 6. La détente de la concentration de surface en fonction du temps pour les deux systèmes de tensioactifs: $C_{12}E_6$ (a) CTAB/100 mM NaBr (b). Les points avec une plus grande taille sont calculés à partir de la tension de surface dynamique. Les lignes sont les résultats de la simulation à l'aide d'un modèle de diffusion.

Comme il a été démontré que la désorption n'est pas purement diffusion contrôlée, nous tenterons de décrire les données par un modèle cinétique de désorption limitée. Dans le cas de désorption cinétiquement limitée il n'y a pas d'équilibre entre l'interface et le sous-sol, et il est supposé que la diffusion des molécules hors de la couche d'interface dans la masse plus rapide

que le transfert moléculaire entre l'interface et la sous-surface, ce qui signifie que la concentration dans la couche de sous-surface est constante et égale à la concentration dans la masse en permanence. Rappelons que dans le modèle de désorption cinétique contrôlée, nous avons la relation suivante. CTAB données peuvent être équipés avec un meilleur ajustement exponentiel que le modèle à diffusion contrôlée avec Equation 2 (Figure 7). Ceci suggère que la désorption est principalement dominé par le transfert des molécules de surfactant à la surface sur la sous-surface, en particulier pour le cas du CTAB, ce qui confirme la présence d'une barrière de désorption.

$$\Gamma = \Gamma_{eq} + (\Gamma_0 - \Gamma_{eq}) \times e^{-kt} \quad \text{Equation 2}$$

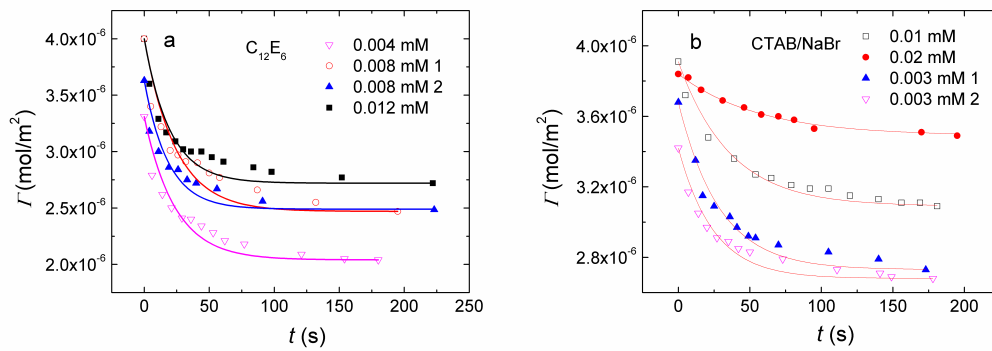


Figure 7. Fits exponentielle pour la concentration de surface calculée en temps pour deux systèmes $C_{12}E_6$ (a) CTAB/100 mM NaBr (b).

La longueur de la chaîne alkyle affecte la cinétique de désorption, en raison de l'augmentation des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle.

Le type de contre-ion n'a pas d'effets évidents sur le processus de désorption pour le système étudié.

Les temps caractéristiques t_1 pour tous les systèmes de tensioactifs étudiés dans ce chapitre ont été indiquées dans Figure 8. Les temps sont tous du même ordre de grandeur, entre 25 et 55 s. Le plus long temps est de CTAB/100mM NaBr système, plus que tous les autres. Ceci suggère que c'est la longueur de la chaîne alkyle qui est principalement responsable de l'interaction cohérente et pour le ralentissement de la désorption.

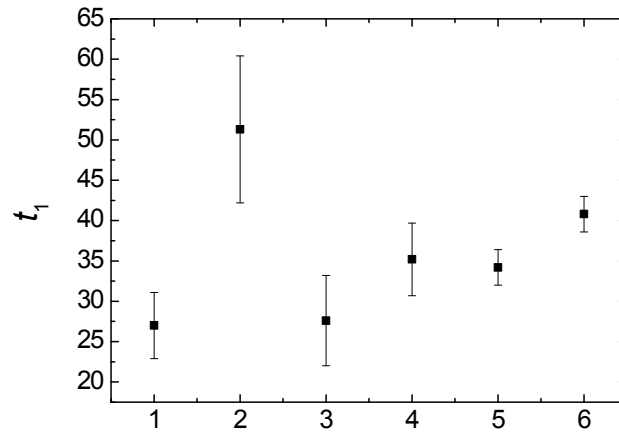


Figure 8. Temps caractéristiques de désorption pour différents systèmes de tensioactifs, de gauche à droite (1 à 6) sont $C_{12}E_6$, CTAB/100 mM NaBr, TTAB/100 mM NaBr, NaCl AOT/100 mM, AOT/100 mM KCl, AOT/50 mM $MgCl_2$ respectivement

Dans le chapitre 6, nous avons étudié les propriétés interfaciales des tensioactifs cationiques diméthylène-1,2-bis (bromure de dodécyltriméthylammonium) 12-2-12·2Br.

La cinétique d'adsorption du 12-2-12·2Br/ H_2O système est compliqué en raison de la présence des interactions électrostatiques entre les molécules tensioactives. Ici, nous introduisons sel (NaBr) dans le système pour voir comment l'ajout d'électrolyte affecte la cinétique d'adsorption.

Les tensions de surface dynamique de plus concentrées 12-2-12·2Br solutions avec une concentration croissante de NaBr ont également été mesurées, indiquant un temps de retard τ similaire pour les différentes concentrations de NaBr.

Si nous supposons que parfois courte que le temps de retard τ l'adsorption est limitée par diffusion (la concentration de surface est encore suffisamment faible pour que la barrière électrostatique est négligeable), nous prévoyons que parfois courtes:

$$\Gamma_{critical} = 2C\sqrt{\frac{D\tau}{\pi}} \quad \text{Equation 3}$$

Dans Equation 3, $\Gamma_{critical}$ est la concentration de surface, au moment du décalage τ . Cela signifie que la forte variation de la tension de surface commence après $\Gamma_{critical}$ est atteint, ce qui signifie que, à ce stade de l'interaction entre les tensioactifs devient important. En supposant que $\Gamma_{critical}$ est constant que les changements C , à partir de Equation 3, il s'ensuit que:

$$\log(\tau) \propto \log C^{-2} \quad \text{Equation 4}$$

Le temps de latence expérimental τ vs la concentration globale C est tracée sur Figure 9, montrant une belle entente avec une loi de puissance de -2. Cela suggère que, parfois, plus courts que le temps de retard τ , l'adsorption est diffusif. Dans le cas de 0.05 mM 12-2-12·2Br

solutions avec 50 ou 100 NaBr mM, τ ne répond pas à la ligne de tendance à Figure 9, qui peut être dû à la formation de micelles de 12-2-12-2Br molécules dans le système, ce qui modifie le procédé d'adsorption.

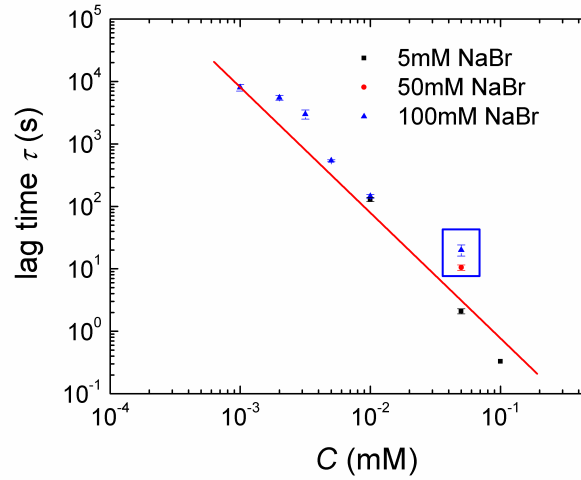


Figure 9. Lag temps τ en fonction de la concentration en tensioactif en présence de différentes concentrations de NaBr. La ligne rouge est une ligne de guidage montrant un comportement en loi de puissance.

Dans le chapitre 7, la formation de micelles de tensioactif cationique gemini et de ses interactions avec l'ADN ont été étudiées.

Titration calorimétrique isotherme a été utilisé pour étudier la formation de micelles d'12-3-12-2Br. ΔH_{obs} représente la variation d'enthalpie observée correspondant à une mole de 12-3-12-2Br molécules, et C est la concentration en agent tensio-actif dans la cellule d'échantillon. Comme on le voit, les courbes de 12-3-12-2Br systèmes avec différentes concentrations de NaBr sont tous sigmoïde en forme, et chaque courbe peuvent être divisés en deux régions de concentration séparées par une concentration de transition associée à la formation de micelles, à savoir CMC . Lorsque C est en dessous de la CMC , le changement d'enthalpie ΔH_{obs} résulte à la fois l'éclatement des micelles ajoutées et la dilution de la solution de monomère. Lorsque C vient de passer la CMC , quelques-uns des micelles ajoutés décomposer en monomères et le reste ne sont dilués, donc ΔH_{obs} vient de l'éclatement de certaines micelles et la dilution des micelles restantes et les monomères. Lorsque C est bien au-dessus de CMC , ΔH_{obs} résulte seulement de la dilution des micelles ajoutée, et est proche de zéro. Les valeurs CMC peuvent être obtenus à partir de l'intersection des extrapolations linéaires des deux sections des courbes. Le changement d'enthalpie de formation de micelles (ΔH_{mic}) peut être déterminée par la différence de ΔH_{obs} correspondant à deux regions de l'intrigue.

La libre de Gibbs changement de l'énergie de micellisation (ΔG_{mic}) est calculée sur la base des valeurs de β et de CMC . Une fois ΔG_{mic} est déterminé, le changement d'entropie de micellisation (ΔS_{mic}) peut être facilement calculé par la relation de l'énergie classique Gibbs, $\Delta G_{\text{mic}} = \Delta H_{\text{mic}} - T\Delta S_{\text{mic}}$. $T\Delta S_{\text{mic}}$ contribue beaucoup plus à ΔG_{mic} que ΔH_{mic} , ce qui suggère que

le processus de micellisation du 12-3-12·2Br est entropique entraînée, et cet effet peut être améliorée avec l'augmentation de la concentration en NaBr. Les valeurs négatives de spectacle ΔG_{mic} que le processus de formation de micelles est thermodynamiquement favorisées, et la dépendance de C_{NaBr} de ΔG_{mic} suggère que la favorabilité thermodynamique de formation de micelles est renforcée avec l'augmentation de plus de NaBr.

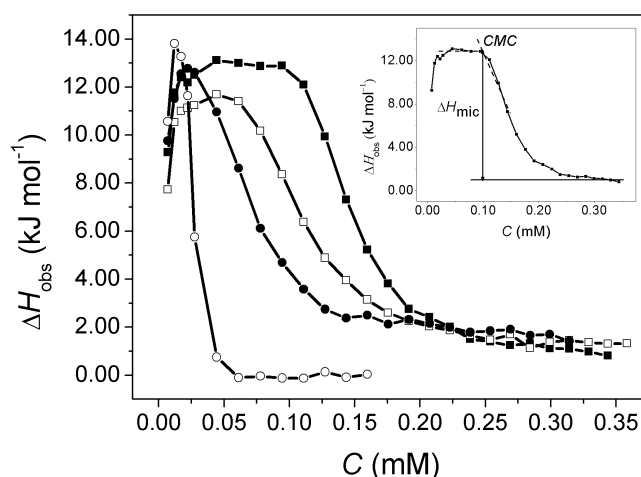


Figure 10. Courbes de titrage colorimétriques du 12-3-12·2Br en solutions avec différentes concentrations de NaBr: 10 mM (■), 15 mM (□), 20 mM (●), 50 mM (○) à 298,15 K. L'insert est l'illustration de détermination de la CMC et ΔH_{mic} .

Figure 11(a) présente la concentration de l'agent tensioactif (C) de la dépendance du coefficient de transmission de DNA/12-3-12·2Br solutions en présence de 10 mM de NaBr à la longueur d'onde de 450 nm (T^{450}). Figure 11(b) montre deux courbes de titration des variations de la variation d'enthalpie constatée (ΔH_{obs}) avec la concentration de l'agent tensioactif (C). Dans Figure 11(b), une courbe représente la dilution du concentré 12-3-12·2Br saumure dans une solution d'ADN de 0.10 mM, tandis que l'autre représente la dilution du concentré 12-3-12·2Br saumure dans une solution de 10 mM de NaBr.

En présence de l'ADN, la dépendance de ΔH_{obs} le 12-3-12·2Br concentration est différente de celle observée en l'absence d'ADN. Cela peut être attribué aux fortes interactions entre l'ADN et 12-3-12·2Br. Lorsque C augmente, un pic endothermique forte est observée dans la région de concentration de 0~0.027 mM, puis la variation d'enthalpie augmente progressivement jusqu'à une valeur de plateau, et enfin, elle diminue jusqu'à une valeur relativement faible. Le grand écart endothermique entre les deux courbes dans les premières injections indique la forte interaction entre 12-3-12·2Br et de l'ADN à de faibles concentrations de surfactant, où 12-3-12·2Br monomères se lient à charge négative sites d'ADN à travers électrostatique attraction. Avec une addition supplémentaire de 12-3-12·2Br, la formation du complexe se produit, qui est également indiqué par la diminution de la transmission à la longueur d'onde de 450 nm. ΔH_{obs} commence à diminuer à la concentration en tensioactif de l'ordre de 0.012 mM, correspondant à la concentration d'agrégation critique (CAC). Au-delà de CAC, les ΔH_{obs} valeur résultat principalement de la dissociation des

micelles ajoutée, la dilution des monomères, l'agrégation des monomères autour de l'ADN avec la liaison des agrégats de tensioactifs sur l'ADN. Au-delà de CAC, ΔH_{obs} première diminue fortement puis augmente lentement jusqu'à ce que la deuxième concentration critique (C_2) est atteinte. Après ce point, il peut être considéré que toutes les chaînes d'ADN sont liées par 12-3-12·2Br molécules et 12-3-12·2Br micelles commencent à émerger, donc la courbe de titrage est parallèle à la courbe de dilution sans ADN. Finalement, la valeur des modifications ΔH_{obs} s'approche de zéro et à peine lors de nouvelle augmentation de la concentration en agent tensio-actif.

Il n'existe pas de diminution évidente de la transmittance à 450 nm T^{450} à des concentrations de tensioactifs en dessous de la CAC, ce qui indique que l'agrégation ne se produit pas à de faibles concentrations de tensioactifs. Dans la région de la concentration en agent tensio-actif $CAC \sim C_1$, T^{450} diminue de façon significative avec la concentration 12-3-12·2Br, ce qui indique que la plus petite DNA/12-3-12·2Br complexes peuvent s'agréger en plus grandes du fait de la neutralisation électrostatique progressive de l'ADN et la répulsion diminue entre les chaînes d'ADN; dans le tensioactif concentration région C_1-C' , la répulsion entre les chaînes d'ADN disparaît, ce qui peut induire l'agrégation des complexes et la formation de précipités, quand C est au-dessus de C' , les agrégats plus grands peuvent subir redissolution en raison de la répulsion électrostatique entre les complexes chargés positivement, ce qui correspond à l'augmentation du T^{450} avec C . Cependant, les limites de phase ne coïncident pas avec les points de retournement des courbes de titrage calorimétrique exactement, en soulignant la complexité du comportement du système mixte de ADN et 12-3-12·2Br

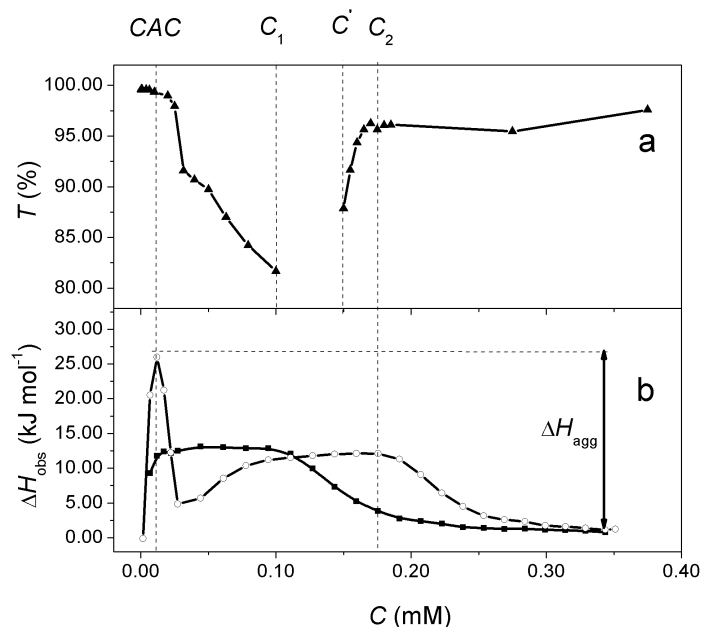


Figure 11. (a) T^{450} (%) en fonction de la concentration du tensioactif dans DNA/12-3-12·2Br solutions (▲) à 298.15 K avec 10 mM NaBr et 0.10 mM ADN; (b) Les courbes de titrage calorimétrique de 12-3-12·2Br dans la solution de sel (■) and ADN 0.10 mM (○) à 298.15 K, à la fois en présence de 10 mM NaBr.

Dans le chapitre 8, la complexation entre $[C_{12}mim]Br$ et l'ADN de sperme de saumon en présence de $NaBr$ 10 mM a été étudiée par l'utilisation de techniques expérimentales combinées et des simulations informatiques.

Les interactions entre le tensioactif cationique et polyélectrolyte anionique ont également été étudiées par la simulation de MD à grain grossier. Figure 12 montre la dépendance du $\langle R_g^2 \rangle$ sur Z , où $\langle R_g^2 \rangle$ représente le rayon quadratique moyenne de giration du polyélectrolyte, et Z désigne le rapport de charge (+/-) de l'agent tensioactif cationique au polyélectrolyte dans le système. Dans Figure 12, nous avons également présenté les structures d'équilibre des complexes polyélectrolytes/tensioactif à Z différente pour décrire vivement le changement de conformation du polyélectrolyte sur son interaction avec le tensioactif cationique.

À $Z=0.1$, on peut voir que seulement quelques molécules tensioactives se lient sur la chaîne polyélectrolyte avec une valeur élevée de $\langle R_g^2 \rangle$. C'est parce que la chaîne de polyélectrolyte affiche une conformation étendue à la suite de la répulsion électrostatique entre les monomères à des charges négatives. À $Z=0.2$, il existe des agrégats sphériques de tensioactifs de liaison sur la chaîne de poly-électrolyte, et par conséquent le polyélectrolyte devient plus compact. Avec l'augmentation de plus Z , $\langle R_g^2 \rangle$ diminue rapidement, indiquant que le nouvel effondrement du polyélectrolyte. Pendant ce temps, la taille des tensioactifs agrégats augmente. Comme Z est au-dessus de 0.75, $\langle R_g^2 \rangle$ ne varie pratiquement pas avec Z . On peut voir que la forme des agrégats de tensioactifs passe de sphérique à tige haute à Z .

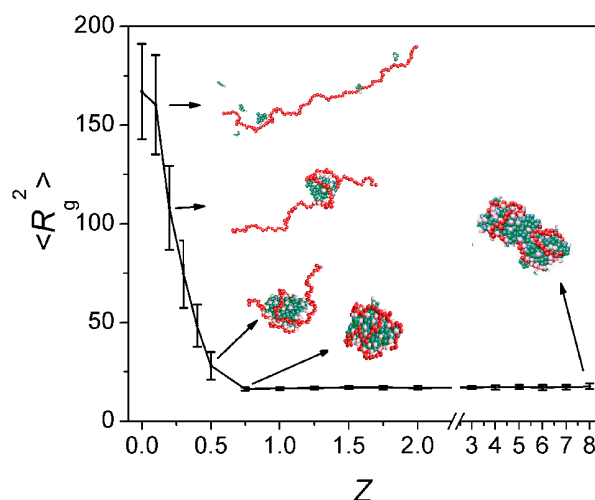


Figure 12. Rayon quadratique moyenne de giration $\langle R_g^2 \rangle$ de polyélectrolyte (dans l'unité de σ^2) en fonction de (+/-) chargé rapport Z dans le système. A chaque Z , 600 étapes de simulation d'équilibre ont été choisies pour calculer le rayon de giration moyen avec la barre d'erreur notée. Instantanés du complexe polyélectrolyte/tensioactif avec l'augmentation de Z dans le système sont également inclus.